

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 28 DEC 2004

WIPO

PCT

**Aktenzeichen:**

103 57 318.6

**Anmeldetag:**

**5. Dezember 2003**

**Anmelder/Inhaber:**

**Covion Organic Semiconductors GmbH,  
65926 Frankfurt/DE**

**Bezeichnung:**

## Organisches Elektrolumineszenzelement

**IPC:**

C 09 K 11/06

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 23. November 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
 Im Auftrag

**Brosig**

## Beschreibung

## 5 Organisches Elektrolumineszenzelement

Organische und metallorganische Verbindungen finden Einsatz als funktionelle Materialien in einer Reihe von Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können. Bei den organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus vgl. US 4,539,507 und US 5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs), ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die Autoradios mit "organischem Display" der Firma Pioneer oder eine Digitalkamera der Firma Kodak belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Dennoch sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

Eine Entwicklung, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz metallorganischer Komplexe, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo et al., *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 4-6). Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenz-Emitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Für die Verbesserung phosphoreszierender OLEDs ist nicht nur die Entwicklung der metallorganischen Verbindungen selbst von Bedeutung, sondern vor allem auch von weiteren speziell hierfür benötigten Materialien, wie beispielsweise Matrix- oder Lochblockiermaterialien.

Üblicherweise besteht eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung aus mehreren Schichten, die mittels Vakuummethoden oder unterschiedlicher Drucktechniken aufeinander aufgebracht werden. Für phosphoreszierende organische Elektrolumineszenzvorrichtungen sind diese Schichten im Einzelnen:

1. Trägerplatte = Substrat (üblicherweise Glas oder Kunststoffolie);

2. Transparenzanode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO);
3. Lochinjektionsschicht (Hole Injection Layer = HIL); z. B. auf der Basis von Kupferphthalocyanin (CuPc) oder leitfähigen Polymeren;
4. Lochtransportsschicht(en) (Hole Transport Layer = HTL); üblicherweise auf Basis von Triarylaminderivaten;
5. Emissionsschicht(en) (Emission Layer = EML); bei phosphoreszierenden Devices üblicherweise aus einem Matrixmaterial, z. B. 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl (CBP), das mit einem Phosphoreszenzfarbstoff, z. B. Tris(phenylpyridyl)-Iridium (Ir(PPy)<sub>3</sub>) oder Tris(2-benzothienophenylpyridyl)-Iridium (Ir(BTP)<sub>3</sub>), dotiert ist;
6. Lochblockierschicht (Hole Blocking Layer = HBL); üblicherweise aus BCP (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin = Bathocuproin) oder Bis-(2-methyl-8-hydroxychinolinato)-(4-phenylphenolato)-aluminium(III) (BALq);
7. Elektronentransportschicht (Electron Transport Layer = ETL); meist auf Basis von Aluminium-tris-8-hydroxychinolinat (AlQ<sub>3</sub>);
8. Elektroneninjektionsschicht (Electron Injection Layer = EIL, auch Isolatorschicht = ISL genannt); dünne Schicht aus einem Material mit einer hohen Dielektrizitätskonstante, wie z. B. LiF, Li<sub>2</sub>O, BaF<sub>2</sub>, MgO, NaF;
9. Kathode: in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metalllegierungen mit niedriger Austrittsarbeit, so z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg/Ag, aber auch organisch-anorganische Hybridkathoden.

Je nach Deviceaufbau können auch mehrere dieser Schichten zusammenfallen, bzw. es muss nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein. Auch die Verwendung von dünnen Isolatorschichten oder Dielektrikasschichten zwischen zwei der aktiven Schichten ist möglich.

Allerdings gibt es immer noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen, um hochwertige Vollfarbanwendungen zu ermöglichen:

1. So ist v. a. die operative Lebensdauer von OLEDs immer noch zu gering, so dass bislang nur einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden konnten.
2. Aus der kurzen Lebensdauer ergibt sich ein Folgeproblem: Gerade für Vollfarbanwendungen ist es besonders schlecht, wenn die einzelnen Farben unterschiedlich schnell altern, wie dies derzeit der Fall ist. Dies führt dazu, dass

3. es schon vor Ende der Lebensdauer (die in der Regel durch den Abfall auf 50 % der Anfangshelligkeit definiert ist) zu einer deutlichen Verschlebung des Weißpunkts kommt, d. h. die Farbtreue der Darstellung im Display wird schlechter.

5 3. Die Alterungsprozesse gehen i. d. R. mit einem Anstieg der Spannung einher. Dieser Effekt macht spannungsgetriebene organische Elektrolumineszenzvorrichtungen schwierig bzw. unmöglich. Eine stromgetriebene Ansteuerung ist aber gerade in diesem Fall aufwändiger und teurer.

10 4. Die benötigte Betriebsspannung ist gerade bei effizienten phosphoreszierenden OLEDs recht hoch und muss daher verringert werden, um die Leistungseffizienz zu verbessern.

5. Die Effizienz, insbesondere die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W), von phosphoreszierenden OLEDs ist zwar akzeptabel, aber auch hier sind immer noch Verbesserungen erwünscht.

15 6. Der Aufbau der OLEDs ist durch die Vielzahl organischer Schichten komplex und technologisch aufwändig; eine Reduktion der Schichtenanzahl ist für die Produktion wünschenswert, um die Anzahl der Produktionsschritte zu verringern, dadurch die Technologie zu vereinfachen und die Produktionssicherheit zu erhöhen.

20 Die oben genannten Gründe machen Verbesserungen bei der Herstellung von OLEDs notwendig.

25 Bei phosphoreszierenden OLEDs wird üblicherweise eine Lochblockierschicht (HBL) folgend auf die Emitterschicht zur Steigerung der Effizienz und Lebensdauer verwendet. Diese Devicestrukturen werden meist nach dem Kriterium der maximalen Effizienz optimiert. Dabei kommt häufig BCP (Bathocuproin) als Lochblockiermaterial zum Einsatz, womit sehr gute Effizienzen erzielt werden (z. B. D. F. O'Brien et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 74, 442), allerdings mit dem entscheidenden Nachteil, dass die Lebensdauer der OLEDs mit BCP sehr niedrig ist. T. Tsutsui et al. (Japanese J. Appl. Phys. 1999, 38, L1502) geben als Grund hierfür die geringe Stabilität von BCP an, so dass diese Devices nicht in hochwertigen Displays Verwendung finden können. Ein weiteres

4 Lochblockiermaterial ist Bis-(2-methyl-8-hydroxychinolino)-(4-phenylphenolato)-aluminium(III) (BALq). Damit konnten die Stabilität und die Lebensdauer der Devices deutlich verbessert werden, allerdings mit dem Nachteil, dass die Quanteneffizienz der Devices mit BALq deutlich (ca. 40 %) niedriger ist als mit BCP (T. Watanabe et al., Proc. SPIE 2001, 4105, 175). Kwong et al. (Appl. Phys. Lett. 2002, 81, 162) erzielten damit Lebensdauern von 10000 h bei 100 cd/m<sup>2</sup> mit Tris(phenylpyridyl)iridium(III). Allerdings zeigte dieses Device nur eine Effizienz von 19 cd/A, was weit hinter dem Stand der Technik zurückliegt. Somit ermöglicht BALq zwar gute Lebensdauern, insgesamt ist es jedoch kein zufriedenstellendes Lochblockiermaterial, da die erreichte Effizienz zu niedrig ist.

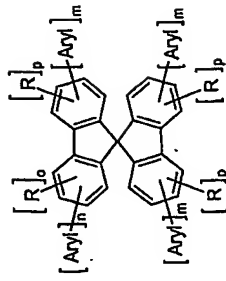
10 Aus dieser Beschreibung geht klar hervor, dass die bislang verwendeten Lochblockiermaterialien, wie z. B. BCP oder BALq, zu unbefriedigenden Nebeneffekten führen. Es besteht also weiterhin ein Bedarf an Lochblockiermaterialien, die in OLEDs zu guten Effizienzen führen, gleichzeitig aber auch zu hohen Lebensdauern. Es wurde nun überraschend gefunden, dass OLEDs, die bestimmte – im Folgenden aufgeführte – Spirofluorenderivate als Lochblockiermaterialien enthalten, deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen. Mit diesen Lochblockiermaterialien ist es möglich, gleichzeitig hohe Effizienzen und gute Lebensdauern zu erhalten, was mit Materialien gemäß Stand der Technik nicht möglich ist. Zudem wurde gefunden, dass mit den neuen Lochblockiermaterialien nicht notwendigerweise eine Elektronentransportschicht verwendet werden muss, was einen technologischen Vorteil darstellt.

25 Die Verwendung einfacher Oligophenylene (1,3,5-Tris(4-biphenyl)benzol und Derivate davon) als Lochblockiermaterial in phosphoreszierenden OLEDs wurde in der Literatur bereits beschrieben (z. B. K. Okumoto et al., Chem. Mater. 2003, 15, 699). Allerdings sind die Glasübergangstemperaturen dieser Verbindungen niedrig, teilweise deutlich unter 100 °C, was der Verwendung dieser Verbindungsklasse in Displayanwendungen im Wege steht. Außerdem werden mit dieser Devicekonfiguration keine Spitzeneffizienzen erreicht, so dass man erkennen kann,

dass dieses Lochblockiermaterial offensichtlich nicht für die Herstellung von qualitativ hochwertigen Devices genutzt werden kann.

In EP 00676461 wird die Verwendung von Spirobifluoren-Oligophenylenderivaten und anderen Spirobifluorenderivaten in der emittierenden Schicht oder in einer Ladungstransport- oder -injektionsschicht in einer fluoreszierenden OLED beschrieben. Aus dieser Schrift geht jedoch nicht hervor, wie diese Verbindungen nutzbringend in phosphoreszierenden OLEDs eingesetzt werden könnten.

Gegenstand der Erfindung ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Anode, eine Kathode und mindestens eine Emissionsschicht, enthaltend mindestens ein Matrixmaterial, welches mit mindestens einem phosphoreszierenden Emittor dotiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen die Emissionsschicht und die Kathode mindestens eine Lochblockierschicht eingebracht ist, die mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält,



(Formel 1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

Aryl ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches System mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, das durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>, CN, N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> oder eine geradkettige, verzweigte, oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, -O-, -S- oder -NR<sup>1</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder eine aromatische Gruppe R<sup>1</sup> ersetzt sein können, wobei mehrere Substituenten R oder R mit Aryl ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei mehrere Substituenten R<sup>1</sup> bzw. R<sup>1</sup> mit R und/oder Aryl auch ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3 oder 4;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;

o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;

mit der Maßgabe, dass die Summe n + o = 4 und die Summe m + p = 4 pro Ring ergibt, weiterhin mit der Maßgabe, dass das Lochblockiermaterial nicht identisch zum Matrixmaterial ist, und mit der weiteren Maßgabe, dass Aryl keine Diazin-, Triazin- oder Tetrazin-Gruppe enthält.

Dabei kann der Aryl-Substituent an jeder beliebigen Stelle mit dem Spirobifluoren-Grundgerüst verknüpft sein.

Unter einem aromatischen bzw. heteroaromatischen System im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur einfache aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen enthält, sondern das auch oligo- und polycyclische Systeme und kondensierte aromatische Einheiten enthalten kann und in dem auch mehrere aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen durch eine kurze nicht-aromatische Einheit, wie beispielsweise sp<sup>3</sup>-hybridisierter C, O, N, etc. unterbrochen sein können. So sollen also beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfuoren, Triarylamine, etc. als aromatische Systeme verstanden werden.

Die OLED kann noch weitere Schichten enthalten, wie zum Beispiel Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Elektroneninjectionsschicht und/oder Elektronentransportschicht. Auch eine Isolatorschicht zwischen zwei der aktiven Schichten kann sinnvoll sein. Es sei allerdings darauf verwiesen, dass nicht notwendigerweise alle diese Schichten vorhanden sein müssen. So werden weiterhin gute Ergebnisse erhalten, wenn z. B. keine Lochinjektionsschicht und/oder

keine Lochtransportschicht und/oder keine Elektronentransportschicht und/oder keine Elektroneninjectionsschicht verwendet werden. So wurde gefunden, dass erfindungsgemäße OLEDs, die eine Lochblockierschicht gemäß Formel (1) enthalten, weiterhin vergleichbar gute Effizienzen und Lebensdauern bei verringerter Betriebsspannung liefern, wenn keine Elektroneninjektions- und Elektronentransportschichten verwendet werden.

Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Lochblockierschicht mindestens 50 % Verbindungen gemäß Formel (1), besonders bevorzugt mindestens 80 %, ganz besonders bevorzugt besteht diese nur aus Verbindungen gemäß Formel (1).

Bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, bei denen für Verbindungen gemäß Formel (1) gilt:

Aryl ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches System mit 1 bis 20 aromatischen C-Atomen, das durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, NO<sub>2</sub>, CN, N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, -O-, -S- oder -NR<sup>1</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder eine aromatische Gruppe R<sup>1</sup> ersetzt sein können, wobei mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

R<sup>1</sup> ist wie oben definiert;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1 oder 2;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;

o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 2 oder 3;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 2, 3 oder 4;

dabei erfolgt die Verknüpfung des Aryl-Substituenten bevorzugt über die Positionen 2 und/oder 4, bzw., wenn vorhanden, auch über die Positionen 5, 7, 2', 4', 5' und/oder 7'.

Bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, bei denen für Verbindungen gemäß Formel (1) gilt:

Aryl ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, ist aufgebaut aus Phenyl- und/oder Pyridingruppen, enthält insgesamt 5 bis 18 aromatische C-Atome und kann durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, NO<sub>2</sub>, CN oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, -O-, -S- oder -NR<sup>1</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder eine aromatische Gruppe R<sup>1</sup> ersetzt sein können, wobei mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

R<sup>1</sup> ist wie oben definiert;

n ist bei jedem Auftreten gleich 1;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

o ist bei jedem Auftreten gleich 3;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 3 oder 4;

dabei erfolgt die Verknüpfung des Aryl-Substituenten und der Substituenten R, die ungleich H sind, bevorzugt über die Position 2, bzw. auch über die Positionen 7, 2' und/oder 7'.

Ganz besonders bevorzugt enthalten Verbindungen gemäß Formel (1) insgesamt zwei Aryl-Substituenten, die entweder über die Positionen 2 und 7 oder über die Positionen 2 und 2' mit der Spirofluoreneinheit verknüpft sind, oder sie enthalten insgesamt vier Aryl-Substituenten, die über die Positionen 2, 2', 7 und 7' mit der Spirofluoreneinheit verknüpft sind.

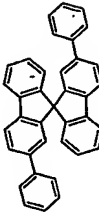
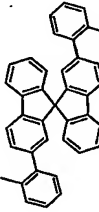
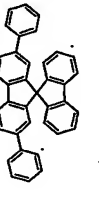
Die Glasübergangstemperatur der Verbindungen gemäß Formel (1) ist bevorzugt > 100 °C, besonders bevorzugt > 120 °C, ganz besonders bevorzugt > 140 °C. Es hat sich gezeigt, dass die Glasübergangstemperatur von Oligoarylenverbindungen, die mindestens eine Spirofluoreneinheit enthalten, meist in diesem Bereich liegen, während die Glasübergangstemperatur einfacher Oligophenylene häufig deutlich

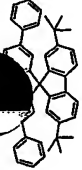
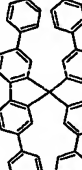
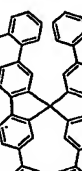
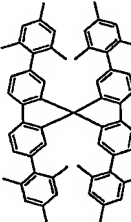
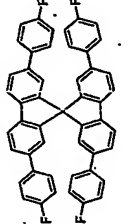
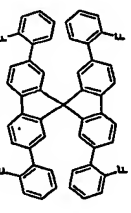
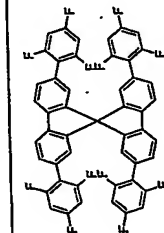
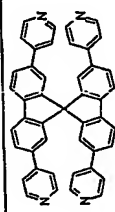
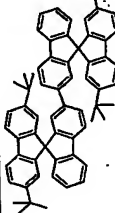
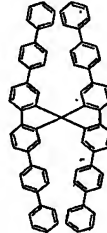
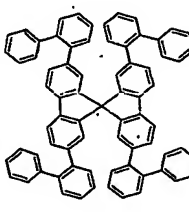
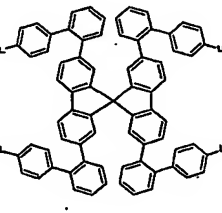
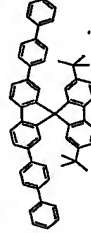
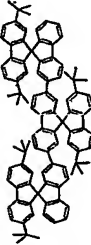
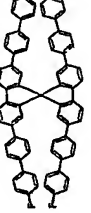
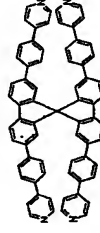
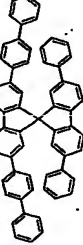
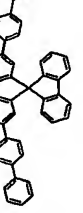
darunter liegt. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, sollen, ist dies eventuell durch den sterisch anspruchsvollen Moleklaufbau verursacht. Dies begründet die Bevorzugung dieser Materialien gegenüber einfachen Oligophenolen gemäß Stand der Technik.

Es hat sich gezeigt, dass die besten Ergebnisse (in Bezug auf die Effizienz und die Lebensdauer) erzielt werden, wenn die Schichtdicke der Lochblockierschicht 1 bis 50 nm beträgt, bevorzugt 5 bis 30 nm.

Weiterhin hat sich gezeigt, dass besonders gute Ergebnisse, insbesondere in Bezug auf die Betriebsspannung und die Leistungseffizienz, erhalten werden, wenn zwischen die Lochblockierschicht und die Kathode bzw. die Elektroneninjektionsschicht keine Elektronentransportschicht eingebracht wird. Bevorzugt ist also ebenfalls eine erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtung, die keine Elektronentransportschicht enthält und in der die Lochblockierschicht direkt an die Elektronenblockierschicht oder die Kathode angrenzt. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da dieselbe Devicestruktur mit BCP als Lochblockiermaterial ohne ETL deutlich kürzere Lebensdauern liefert.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele für Lochblockiermaterialien gemäß Formel (1) näher erläutert, ohne sie darauf einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus der Beschreibung und den aufgeführten Beispielen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen mit ähnlichen Lochblockiermaterialien herstellen.

|   |   |   |
|---|---|---|
|  |  |  |
| Beispiel 1  | Beispiel 2  | Beispiel 3  |

|   |   |   |
|---|---|---|
|    |    |    |
| Beispiel 4  | Beispiel 5  | Beispiel 6  |
|    |    |    |
| Beispiel 7  | Beispiel 8  | Beispiel 9  |
|    |    |    |
| Beispiel 10   | Beispiel 11   | Beispiel 12   |
|    |    |    |
| Beispiel 13   | Beispiel 14   | Beispiel 15   |
|  |  |  |
| Beispiel 16   | Beispiel 17   | Beispiel 18   |
|  |  |  |
| Beispiel 19   | Beispiel 20   | Beispiel 21   |

Die Matrix für den phosphoreszierenden Emittor ist bevorzugt ausgewählt aus den Klassen der Carbazole, z. B. gemäß WO 00/057676, EP 01/202358 und WO 02/074015, der Ketone und Imine, z. B. gemäß DE 10317556.3, der Phosphinoxide, der Phosphinsulfide, der Phosphinselenide, der Phosphazene, der Sulfone, der Sulfoxide, z. B. gemäß DE 10330761.3, der Silane, der polypodalen Metallkomplexe, z. B. gemäß DE 10310887.4, oder der Oligophenylene basierend auf Spirofluorenen, z. B. gemäß EP 676461 und WO 99/40051; besonders bevorzugt sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone.

Der phosphoreszierende Emittor ist bevorzugt eine Verbindung, die mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 36 und kleiner 84 aufweist. Besonders bevorzugt enthält der phosphoreszierende Emittor mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 56 und kleiner 80, ganz besonders bevorzugt Molybdän, Wolfram, Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold und/oder Europium, z. B. gemäß WO 98/01011, US 02/0034656, US 03/0022019, WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 03/040257 und DE 10215010.9.

Bevorzugt werden in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet. Dabei werden die niedermolekularen Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck  $< 10^{-5}$  mbar, bevorzugt  $< 10^{-6}$  mbar, besonders bevorzugt  $< 10^{-7}$  mbar aufgedampft.

Ebenfalls bevorzugt werden in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD-Verfahren (Organic Vapour Phase Deposition) oder mit Hilfe der Trägergassublimation beschichtet. Dabei werden die niedermolekularen Materialien bei einem Druck zwischen  $10^{-5}$  mbar und 1 bar aufgebracht.

Ebenfalls bevorzugt werden in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten mit einem Druckverfahren, wie z. B. Flexodruck oder Offsetdruck, bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Inkjet Druck (Tintenstrahl-Druck), beschichtet.

Die oben beschriebenen emittierenden Vorrichtungen weisen nun folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

1. Die Effizienz entsprechender Vorrichtungen ist höher im Vergleich zu Systemen gemäß dem Stand der Technik, die BALQ als HBL enthalten.
2. Die Lebensdauer entsprechender Vorrichtungen ist höher im Vergleich zu Systemen, die BCP als HBL enthalten. Dadurch erhält man Vorrichtungen, deren Lebensdauer und Effizienz vergleichbar sind mit den besten Werten gemäß Stand der Technik und in denen nicht nur eine der beiden Eigenschaften gute Ergebnisse liefert, wie dies mit BALQ oder BCP der Fall ist.
3. Die Betriebsspannungen sind in erfindungsgemäßen Vorrichtungen niedriger als in Vorrichtungen gemäß Stand der Technik.
4. Der Schichtaufbau kann vereinfacht werden, weil nicht notwendigerweise eine separate Elektronentransportschicht verwendet werden muss. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da dieselbe Devicestruktur mit BCP statt mit Verbindungen gemäß Formel (1) ohne separate Elektronentransportschicht deutlich schlechtere Lebensdauer und Effizienzen liefert.
5. Wenn keine separate Elektronentransportschicht verwendet wird, ergibt sich ein weiterer Vorteil: Die Betriebsspannungen sind hier wesentlich geringer, dadurch erhöht sich die Leistungseffizienz erheblich. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da dieselbe Devicestruktur mit BALQ statt mit Verbindungen gemäß Formel (1) in kaum verringerter Betriebsspannung resultiert.
6. Der Produktionsaufwand wird ohne Verwendung einer separaten Elektronentransportschicht ebenfalls geringer. Dies ist ein erheblicher technologischer Vorteil im Produktionsprozess, da bei der herkömmlichen Herstellungsweise für jede organische Schicht eine separate Aufdampfeinrichtung benötigt wird.

Details zu den hier gemachten Angaben finden sich in den unten beschriebenen Beispielen.

Im vorliegenden Anmeldetext und in den folgenden Beispielen wird auf organische Leuchtdioden und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser

Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann offensichtlich, dass ein solches erfinderschaftliches Zutun möglich, das entsprechende erfindungsgemäße Design auch für andere, verwandte Vorrichtungen, z. B. für organische Solarzellen (O-SCs), organische Transistoren, organische integrierte Schaltungen, organischen Photorezeptoren oder auch organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige weitere Anwendungen zu nennen, zu verwenden. Diese sind also auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Die Herstellung der OLEDs erfolgte nach einem allgemeinen Verfahren, das im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation zur Optimierung der Effizienz bzw. der Farbe) angepasst wurde. Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Vorrichtungen wurde als Lochblockierschicht eine Verbindung gemäß Formel (1) verwendet und optional die Elektronentransportschicht weggelassen. Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können wie beispielsweise in DE10330761.3 beschrieben dargestellt werden.

#### Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen wurden - sofern nicht anders angegeben - unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Edukte (2-Biphenylboronsäure, 4-Biphenylboronsäure, Trikaliumphosphat, Palladiumacetat, Tris-o-tolylphosphin) wurden von Aldrich bzw. Lancaster bezogen. 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren wurde nach WO 9842655 und 2,7-Dibrom-2',7'-di-tert-butyl-9,9'-spirobifluoren wurde nach WO 2002077060 dargestellt.

#### Beispiel 1: Synthese von 2,7-Bis(4-biphenyl-1-yl)-2',7'-di-tert-butyl-spiro-9,9'-bifluoren (HBM1)

Eine entgaste Suspension aus 73.3 g (125 mmol) 2,7-Dibrom-2',7'-di-tert-butyl-9,9'-spirobifluoren, 69.3 g (350 mmol) 4-Biphenylboronsäure und 111.5 g (525 mmol) Trikaliumphosphat in einem Gemisch aus 700 mL Toluol, 100 mL Dioxan und 500 mL Wasser wurde mit 2.28 g (7.5 mmol) Tris-o-tolylphosphin und anschließend mit 281 mg (1.25 mmol) Palladium(II)acetat versetzt. Diese Suspension wurde 16 h unter Rückfluss erhitzt. Der nach Abkühlen auf Raumtemperatur ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, in 1000 mL Dichlormethan gelöst und anschließend

über eine Kieselgel-Säule aus Kieselgel filtriert. Das Filtrat wurde zur Trockene eingeeengt, anschließend sechsmal aus je 400 mL Dioxan umkristallisiert und nach Erreichen einer Reinheit von > 99.9 % (HPLC) im Hochvakuum sublimiert. Die Ausbeute bei einer Reinheit von > 99.9 % (HPLC) betrug 70.8 g (96 mmol), entsprechend 77.3 % der Theorie.

$T_g = 174^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.97 (m, 2H), 7.76 (m, 2H), 7.70 (m, 2H), 7.60-7.51 (m, 12H), 7.42 (m, 6H), 7.33 (m, 2H), 7.01 (s, 2H), 6.77 (s, 2H), 1.17 (s, 18H).

#### Beispiel 2: Synthese von 2,2',7,7'-Tetrakis(2-biphenyl-1-yl)spiro-9,9'-bifluoren (HBM2)

Eine entgaste Suspension aus 158.0 g (80 mmol) 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren, 75.1 g (379 mmol) 2-Biphenylboronsäure und 142.7 g (672 mmol) Trikaliumphosphat in einem Gemisch aus 400 mL Toluol, 50 mL Dioxan und 300 mL Wasser wurde mit 2.19 g (7.2 mmol) Tris-o-tolylphosphin und anschließend mit 270 mg (1.2 mmol) Palladium(II)acetat versetzt. Diese Suspension wurde 16 h unter Rückfluss erhitzt. Der nach Abkühlen auf Raumtemperatur ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, in 1000 mL Dichlormethan gelöst und anschließend über eine kurze Säule aus Kieselgel filtriert. Das Filtrat wurde zur Trockene eingeeengt, anschließend viermal aus je 300 mL DMF umkristallisiert und nach Erreichen einer Reinheit von > 99.9 % (HPLC) im Hochvakuum sublimiert. Die Ausbeute bei einer Reinheit von > 99.9 % (HPLC) betrug 52.0 g (56 mmol), entsprechend 70.4 % der Theorie.

$T_g = 133^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.45 (m, 4H), 7.35-7.29 (m, 16H), 7.00-6.96 (m, 20H), 6.93-6.88 (m, 4H), 6.55 (d, 4H).

#### Beispiel 3: Deviceaufbau

Die folgenden Beispiele zeigen die Ergebnisse verschiedener OLEDs, sowohl mit Lochblockiermaterialien gemäß Formel (1) wie auch mit BCP und BAQ als Vergleichsmaterialien. Der grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien und Schichtdicken (außer der HBLs) waren zur besseren Vergleichbarkeit identisch.



Gemäß dem o. g. allgemeinen Verfahren wurden phosphorende OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

PEDOT (HIL) 60 nm (aus Wasser aufgeschleudert; bezogen als Baytron P von

H. C. Starck; Poly-(3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen))

5 NaphDATA (HTL) 20 nm (aufgedampft; bezogen von SynTec; 4,4'-Tris(N-1-naphthyl-N-phenylamino)-triphenylamin)

S-TAD (HTL) 20 nm (aufgedampft; hergestellt nach WO 99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-spirofluoren)

(EML) 30 nm (aufgedampft); 10 % IrPPy in Bis(9,9'-spirobifluoren-

2-yl)keton als Matrixmaterial

(HBL) Materialien und Schichtdicken: siehe Beispiele in Tabelle 1

AlQ<sub>3</sub> (ETL) nicht in allen Devices vorhanden (siehe Tabelle 1); wenn

vorhanden: aufgedampft (bezogen von SynTec; Tris(8-

hydroxychinolinato)aluminium(III))

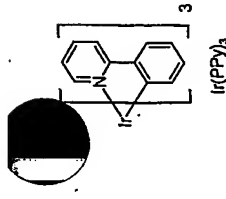
15 Ba-Al (Kathode) 3 nm Ba; darauf 150 nm Al.

Diese noch nicht optimierten OLEDs wurden standardmäßig charakterisiert; hierfür wurden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) in Abhängigkeit der Helligkeit und die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Anfangshelligkeit der OLED bei einer konstanten Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup> auf die Hälfte abgesunken ist.

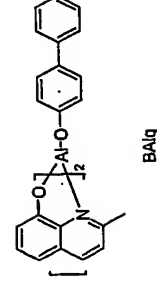
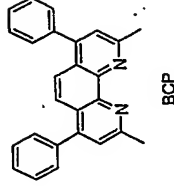
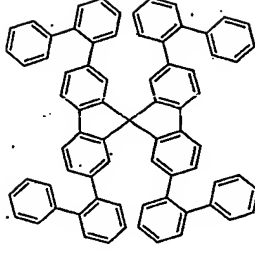
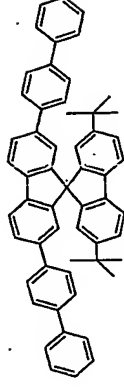
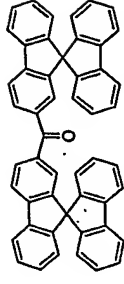
In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der erfindungsgemäßen OLEDs und einiger

25 Vergleichsbeispiele (mit BCP und BAQ) zusammengefasst (Beispiele 4 und 5). In der Tabelle ist lediglich die Lochblockierschicht und die Elektronenleischicht (Zusammensetzung und Schichtdicke) aufgeführt. Die anderen Schichten entsprechen dem oben genannten Aufbau.

30 Die oben bzw. in der Tabelle 1 verwendeten Abkürzungen entsprechen den folgenden Verbindungen:



16



Anwendungsbeispiele 4 und 5: Vergleich von erfindungsgemäßen

5 Lochblockiermaterialien (HBM1, HBM2) und Vergleichsmaterialien (BAQ und BCP) gemäß Stand der Technik

Elektrolumineszenzspektren:

Die OLEDs zeigen alle grüne Emission mit den CIE-Farbkoordinaten (0.39; 0.57) resultierend aus dem Dotanden Ir(PPy)<sub>3</sub> (s. Tabelle 1, Beispiel 4 und 5).

Effizienz als Funktion der Helligkeit:

Für OLEDs hergestellt mit HBM1 erhält man die beste Effizienz (s. Abb. 1 (▲) und Tabelle 1, Beispiel 4a) von 33.3 cd/A und die beste Leistungseffizienz (s. Abb. 2 (▲) und Tabelle 1, Beispiel 4a) von 23.8 lm/W. Eine ähnlich gute Effizienz von 31.6 cd/A und Leistungseffizienz von 21.7 lm/W erreicht man mit HBM2 (s. Tabelle 1, Beispiel 4b). Bei den Vergleichsbeispielen ist entweder die Effizienz (s. Abb 1 (■) und Tabelle 1, Beispiel 4c) und/oder die Leistungseffizienz (s. Abb 2 (■) und Tabelle 1, Beispiel 4c und 4d) deutlich schlechter. BALq (Beispiel 4c) erreicht nur 27.3 cd/A bzw. 18.8 lm/W und BCP (Beispiel 4d) erreicht zwar 32.6 cd/A, aber nur eine Leistungseffizienz von 18.2 lm/W. Ein ähnlich gutes Verhalten erhält man für OLEDs ohne AlQ<sub>3</sub> als ETL und mit HBM2 als Lochblockierschicht, wie aus Tabelle 1, Beispiel 5 ersichtlich wird. Mit HBM2 erhält man eine Effizienz von 31.0 cd/A, mit BALq nur 24.8 cd/A und mit BCP nur 16.7 cd/A. Die Leistungseffizienz beträgt mit HBM2 18.1 lm/W, dagegen mit BALq nur 14.7 lm/W und mit BCP nur 8.7 lm/W.

Abbildung 1: Effizienzen gegen Leuchtdichte

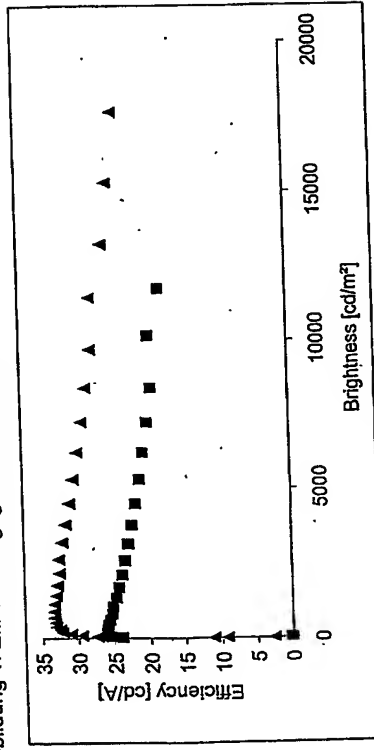
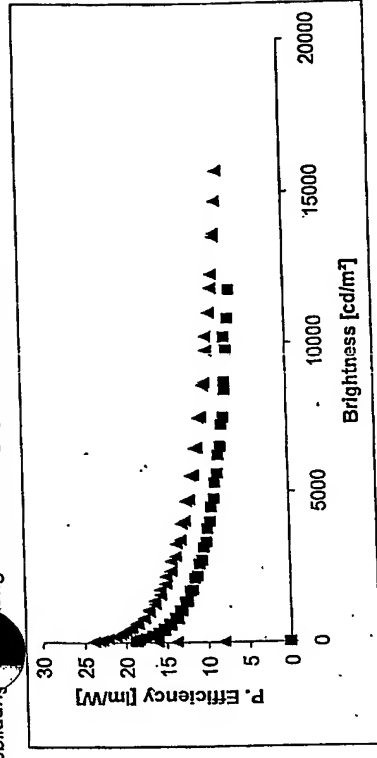


Abbildung 2: Leistungseffizienzen gegen Leuchtdichte



### Lebensdauervergleich:

Tabelle 1 zeigt, dass HBM1 (Beispiel 4a) mit 910 h bei 10 mA/cm<sup>2</sup> die beste Lebensdauer aufweist, gefolgt von HBM2 mit 650 h. OLEDs ohne AlQ<sub>3</sub> als ETL haben alle eine kürzere Lebensdauer, wobei HBM2 (Beispiel 5a) mit 580 h am besten abschneidet. Als Lebensdauer bezeichnet man üblicherweise die Zeit, nach der nur noch 50 % der Anfangsleuchtdichte erreicht werden. Aus den gemessenen Lebensdauern lassen sich nun Lebensdauern für eine Anfangshelligkeit von 400 cd/m<sup>2</sup> berechnen. Im Falle des HBM1 (Beispiel 4a) erhält man eine Lebensdauer von über 60000 h und mit HBM2 (Beispiel 5a) über 40000 h, was deutlich über den geforderten 10000 h für Displayanwendungen liegt.

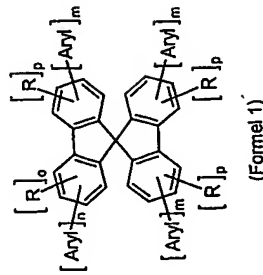
Zusätzlich kann gesagt werden, dass phosphoreszierende OLEDs, die Lochblocktermaterialien gemäß Formel (1) enthalten, hohe Effizienzen bei gleichzeitig langen Lebensdauern und niedrigen Betriebsspannungen aufweisen, wie man leicht den Beispielen aus Tabelle 1 entnehmen kann.

| Beispiel                | HBL          | ETL                      | Max. Effizienz (cd/A) | Spannung (V) bei 100 cd/m <sup>2</sup> | Leistungseffizienz (lm/W) bei max. Effizienz | CIE (x, y)  | Lebensdauer (h) bei 10 mA/cm <sup>2</sup> |
|-------------------------|--------------|--------------------------|-----------------------|--|--|-------------|---|
| Beispiel 4a             | HBM1 (10 nm) | AlQ <sub>3</sub> (20 nm) | 33.3                  | 4.4                                    | 23.8   | 0.39 / 0.57 | 910                                       |
| Beispiel 4b             | HBM2 (10 nm) | AlQ <sub>3</sub> (20 nm) | 31.6                  | 5.3                                    | 21.7   | 0.39 / 0.57 | 650                                       |
| Beispiel 4c             | BAlq (10 nm) | AlQ <sub>3</sub> (20 nm) | 27.3                  | 4.6                                    | 18.8   | 0.39 / 0.57 | 510                                       |
| Beispiel 4d (Vergleich) | BCP (10 nm)  | AlQ <sub>3</sub> (20 nm) | 32.6                  | 4.8                                    | 18.2   | 0.39 / 0.57 | 360                                       |
| Beispiel 5a (Vergleich) | HBM2 (10 nm) | AlQ <sub>3</sub> (20 nm) | 31.0                  | 5.7                                    | 18.1   | 0.39 / 0.57 | 580                                       |
| Beispiel 5b (Vergleich) | BAlq (20 nm) | —                        | 24.8                  | 5.2                                    | 14.7   | 0.39 / 0.57 | 240                                       |
| Beispiel 5c (Vergleich) | BCP (20 nm)  | —                        | 16.7                  | 4.8                                    | 8.7  | 0.39 / 0.57 | 80  |

Tabelle 1

## Patentansprüche

1. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Anode, eine Kathode und mindestens eine Emissionsschicht, enthaltend mindestens ein Matrixmaterial, welches mit mindestens einem phosphoreszierenden Emitter dotiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen die Emissionsschicht und die Kathode mindestens eine Lochblockierschicht eingebracht ist, die mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält,



10 wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

Aryl ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches System mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, das durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>, CN, N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, -O-, -S- oder -NR<sup>1</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder eine aromatische Gruppe R<sup>1</sup> ersetzt sein können, wobei mehrere Substituenten R bzw. R mit Aryl ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer

Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei mehrere

Substituenten R<sup>1</sup> bzw. R<sup>1</sup> mit R und/oder Aryl auch ein weiteres mono-

polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

- n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3 oder 4;
- m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;
- o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;
- p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;
- mit der Maßgabe, dass die Summe  $n + o = 4$  und die Summe  $m + p = 4$  ergibt, weiterhin mit der Maßgabe, dass das Lochblockiermaterial nicht identisch zum Matrixmaterial ist, und mit der weiteren Maßgabe, dass Aryl keine Diazin-, Triazin- oder Tetrazin-Gruppe enthält.
2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Lochinjektionsschicht und/oder eine Lochtransportsschicht und/oder eine Elektroneninjektionsschicht und/oder eine Elektronentransportsschicht und gegebenenfalls noch weitere Schichten anwesend sind.
3. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochblockierschicht mindestens 50 % Verbindungen gemäß Formel (1) enthält.
4. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochblockierschicht nur aus Verbindungen gemäß Formel (1) besteht.
5. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass für Verbindungen gemäß Formel (1) gilt:
- Aryl ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches System mit 1 bis 20 aromatischen C-Atomen, das durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;
- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, NO<sub>2</sub>, CN, N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder

Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $-\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^1-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $\text{Si}(\text{R}^1)_2$ ,  $\text{Ge}(\text{R}^1)_2$ ,  $\text{Sn}(\text{R}^1)_2$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$  oder  $-\text{NR}^1-$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder eine aromatische Gruppe  $\text{R}^1$  ersetzt sein können, wobei mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

$\text{R}^1$  ist wie unter Anspruch 1 definiert;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1 oder 2;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;

o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 2 oder 3;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 2, 3 oder 4;

dabei erfolgt die Verknüpfung des Aryl-Substituenten über die Positionen 2 und/oder 4, bzw., wenn vorhanden, auch über die Positionen 5, 7, 2', 4', 5' und/oder 7'.

6. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass für Verbindungen gemäß Formel (1) Folgendes gilt:

Aryl ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, ist aufgebaut aus

Phenyl und/oder Pyridingruppen, enthält insgesamt 5 bis 18

aromatische C-Atome und kann durch einen oder mehrere nicht-

aromatische Reste R substituiert sein;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F,  $\text{NO}_2$ , CN oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe

mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte

$\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $-\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^1-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $\text{Si}(\text{R}^1)_2$ ,  $\text{Ge}(\text{R}^1)_2$ ,  $\text{Sn}(\text{R}^1)_2$ ,  $-\text{O}-$ ,

$-\text{S}-$  oder  $-\text{NR}^1-$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-

Atome durch F oder eine aromatische Gruppe  $\text{R}^1$  ersetzt sein können,

wobei mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder

polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem

aufspannen können;

$\text{R}^1$  ist wie unter Anspruch 1 definiert;

n ist bei jedem Auftreten gleich 1;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

o ist bei jedem Auftreten gleich 3;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 3 oder 4;

dabei erfolgt die Verknüpfung des Aryl-Substituenten und der Substituenten R, die ungleich H sind, über die Position 2, bzw. auch über die Positionen 7,

2' und/oder 7'.

7. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen gemäß Formel (1) insgesamt zwei Aryl-Substituenten enthalten, die entweder über die Positionen 2 und 7 oder über die Positionen 2 und 2' mit der Spirofluoreneinheit verknüpft sind, oder dass sie insgesamt vier Aryl-Substituenten enthalten, die über die Positionen 2, 2', 7 und 7' mit der Spirofluoreneinheit verknüpft sind.

8. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet dass die Glasübergangstemperatur der Verbindungen gemäß Formel (1)  $> 100^\circ\text{C}$  ist.

9. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet dass die Glasübergangstemperatur der Verbindungen gemäß Formel (1)  $> 140^\circ\text{C}$  ist.

10. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke der Lochblockierschicht 1 bis 50 nm beträgt.

11. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochblockierschicht ohne Verwendung einer Elektronentransportschicht direkt an die Kathode bzw. die Elektroneninjectionsschicht angrenzt.

12. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial ausgewählt ist aus den Klassen der Carbazole, der Ketone und Imine, der Phosphinoxide, der Phosphinsulfide, der Phosphinselenide, der Phosphazene, der Sulfone, der Sulfoxide, der Silane, der polypodalen Metallkomplexe, oder der Oligophenylene basierend auf Spirofluorenen.

5

13. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphoreszierende Emittler mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 36 und kleiner 84 aufweist.

10

14. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphoreszierende Emittler mindestens ein Element aus der Gruppe Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthält.

15

15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden.

20

16. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD-Verfahren (Organic Vapour Phase Deposition) oder mit Hilfe der Trägergassublimation beschichtet werden.

25

17. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Druckverfahren beschichtet werden.

30

18. Verwendung des Designs der elektronischen Vorrichtungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 für organische Transistoren,

19. Integrierte Schaltungen, organische Solarzellen, organische Laserdioden oder organische Photorezeptoren.

## Zusammenfassung

## Organisches Elektrolumineszenzelement

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbesserung phosphoreszierender organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen, indem in der Lochblockierschicht Materialien gemäß Formel (1) verwendet werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**